

PCT ORGANIZACION MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL
Oficina Internacional
SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACION
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)



<p>(51) Clasificación Internacional de Patentes ⁶ : B01D 53/60, 53/86, B01J 21/00, C10G 11/04</p>		<p>A1</p>	<p>(11) Número de publicación internacional: WO 95/03876</p> <p>(43) Fecha de publicación internacional: 9 de Febrero de 1995 (09.02.95)</p>
<p>(21) Solicitud internacional: PCT/ES94/00065</p> <p>(22) Fecha de la presentación internacional: 24 de Junio de 1994 (24.06.94)</p>		<p>(74) Mandatario: OJEDA GARCIA, Pedro; Consejo Superior Investigaciones Científicas, Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).</p>	
<p>(30) Datos relativos a la prioridad: P 9301712 29 de Julio de 1993 (29.07.93) ES</p>		<p>(81) Estados designados: CA, JP, US, Patente europea (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p>	
<p>(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA [ES/ES]; Camino de Vera, E-46071 Valencia (ES).</p>		<p>Publicada <i>Con informe de búsqueda internacional.</i></p>	
<p>(72) Inventores; e (75) Inventores/solicitantes (sólo US): CORMA CANOS, Avelino [ES/ES]; Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior Investigaciones Científicas, Camino de Vera, E-46071 Valencia (ES). PALOMARES GIMENO, Eduardo [ES/ES]; Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera, E-46071 Valencia (ES). REY GARCIA, Fernando [ES/ES]; Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior Investigaciones Científicas, Camino de Vera E-46071 Valencia (ES).</p>			
<p>(54) Title: CATALYST FOR REMOVING SO_x AND NO_x FROM GASES, SPECIALLY IN FCC UNITS, AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF</p> <p>(54) Título: CATALIZADOR PARA LA ELIMINACION DE SO_x Y NO_x DE GASES, ESPECIALMENTE DE UNIDADES FCC, Y MANERA DE PREPARARLO</p>			
<p>(57) Abstract</p> <p>Disclosed is a catalyst formed by oxides of Mg-Al and Cu, and optionally Ce, which is capable of eliminating SO_x and NO_x from gas effluents. The catalyst operates in an oxidizing atmosphere, and SO₃ being retained on the catalyst in the form of sulfates. In this step, also part of NO_x is broken down catalytically into N₂ and O₂. Further, and in a reducing atmosphere, the sulfates are broken down and SH₂ is generated and recovered by conventional methods, and the sulfur elimination catalyst is regenerated. In reducing conditions, said catalyst is also capable of reducing the NO_x emissions to N₂ and to H₂O.</p>			
<p>(57) Resumen</p> <p>Se describe un catalizador formado por óxidos de Mg-Al y Cu, y opcionalmente Ce, que es capaz de eliminar el SO_x y NO_x de efluentes gaseosos. El catalizador actúa en atmósfera oxidante, quedando el SO₃ retenido sobre el catalizador en forma de sulfatos. En esta etapa, además parte del NO_x descomponerse catalíticamente a N₂ y O₂. Posteriormente, y en atmósfera reductora, los sulfatos descomponen generándose SH₂, que es recuperado por métodos convencionales, regenerándose el catalizador de eliminación de azufre. En condiciones reductoras, este catalizador, además, es capaz de reducir a N₂ y H₂O las emisiones de NO_x.</p>			

**Catalizador para la eliminación de SO_x y NO_x
de gases, especialmente de unidades FCC, y manera
de prepararlo**

Campo de la técnica

5 - Depuración química de gases residuales: eliminación de SO_x y NO_x
 - Depuración de gases durante el craqueo catalítico con tamices moleculares
 - Oxidos mixtos de Mg, Al y Cu.

Antecedentes

Las centrales térmicas producen del orden del 60% de las emisiones de SO_x. Las 10 refinerías, por otra parte, producen del orden del 10% de las emisiones, siendo las unidades de FCC (craqueo catalítico fluido) las principales responsables de dichas emisiones. Las agencias de medio ambiente de los distintos países han limitado las emisiones de estas 15 unidades, requiriéndose procedimientos que disminuyan las emisiones con el fin de adaptarse a la legislación. Un procedimiento consiste en desulfurar las alimentaciones que van a ser craqueadas en las unidades de FCC. Sin embargo, esta solución es cara y no es la más conveniente para los refinadores. Otra solución consistiría en tratar los gases con un sistema 20 catalítico externo. Esta solución aún siendo interesante conlleva los problemas asociados a las partículas de catalizador que se emiten con los gases, así como a la dificultad en eliminar de forma simultánea y/o simple los SO_x y NO_x. Finalmente, existe una tercera 25 solución que consiste en añadir un aditivo al catalizador de FCC que sea capaz de eliminar los SO_x y NO_x en el regenerador y reactor de la unidad. Esta tercera solución es la más económica, y se aplica en las modernas unidades de FCC [I.A. Vasalos et al., *AICHE Annual Meeting*, N.Y., Nov. 15-20, 1987].

Estado de la técnica

25 Los aditivos responsables de la eliminación de SO_x en unidades de FCC están formados por óxidos de metales de transición, o tierra rara, que cataliza la oxidación de SO₂ a SO₃ [P.S. Lowell et al, *IEC Proc. Des. Dev.*, 10, 384, 1971], y entre los que el CeO₂ es el procedimiento más empleado [A.A. Bhattacharyya et al., *ACS Meeting*, August 30, 1987], soportados sobre Al₂O₃ o Al₂O₃-MgO. Los óxidos de aluminio o aluminio-magnesio 30 reaccionan con el SO₃ en el regenerador de la unidad y forman el correspondiente sulfato. Si este sulfato es capaz de descomponerse en el reactor, regenera el óxido inicial, y el ciclo catalítico comienza de nuevo.

Los óxidos de Mg, y La tienen una gran capacidad de formar sulfatos con el SO₃, pero estos sulfatos formados son muy estables y se descomponen difícilmente en la zona de regeneración, perdiendo por tanto, su actividad catalítica después del primer ciclo. El Al₂O₃ por otra parte, reacciona poco en el regenerador de la unidad de FCC, con el SO₃, pero el sulfato formado descompone fácilmente.

Atendiendo a este razonamiento, se han diseñado óxidos mixtos de Al y Mg con los que se pretenden alcanzar un compromiso entre la adsorción de SO₃, y la descomposición del sulfato [Yoo et al., *IEC Res.*, 27, 1356 (1988); *Applied Catalysis*, 13, 169 (1992); 10 patente US 4,963,520 de 1990; patente US 4,957,718 de 1990; patente US 4,957,892 de 1990; patente US 4,790,982 de 1988; patente PE 0278535 de 1988; patente WO 87/06156 de 1987; patente US 4,529,574 de 1985; patente US 4,617,175 de 1986].

Los catalizadores reivindicados tienen unas proporciones de Al a Al+Mg relativamente altas, dado que se pone un énfasis especial en la descomposición de los sulfatos formados, y por tanto en la regeneración de los catalizadores.

Breve descripción de la invención

En la presente invención se preparan catalizadores basados en óxidos de Al y Mg con un *contenido de Mg elevado*, y por tanto, con una elevada capacidad de adsorción de SO₃. En este caso, y con el fin de regenerar el catalizador, se añade un *tercer componente*, que es capaz no solo de oxidar el SO₂ a SO₃, sino también de catalizar la descomposición del sulfato. Así pues, la adición de un catalizador adecuado hace posible, utilizando óxidos mixtos de Al y Mg muy ricos en Mg, conseguir elevadas adsorciones de SO₃ con altos 25 niveles de regeneración.

Los catalizadores objeto de la presente invención, son además altamente activos tanto para la descomposición del NO_x en atmósfera oxidante del regenerador, como para su reducción en atmósfera reductora.

30

Descripción detallada de la invención

Como soporte de los óxidos de metales de transición, y al mismo tiempo como

captadores de SO_3 para formar sulfatos, se utilizan óxidos mixtos de Al y Mg que se obtienen por coprecipitación de una solución acuosa que contiene estos iones con una solución alcalina.

5 La solución conteniendo los iones Mg^{2+} y Al^{3+} se obtiene a partir de sus sales solubles como por ejemplo $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. En la solución correspondiente, las concentraciones $[\text{Mg(II)}]$ y $[\text{Al(III)}]$ así como la relación $[\text{Mg(II)}]/[\text{Al(III)}]$ puede variarse en dentro de un rango amplio sin sobrepasar, naturalmente, la solubilidad. Dado que la presente invención contempla la utilización de óxidos ricos en MgO , es condición indispensable que en la solución se cumpla que

$$\frac{[\text{Al(III)}]}{[\text{Al(III)}] + [\text{Mg(II)}]} \leq 0.45$$

Para la precipitación se utiliza una solución alcalina formada por una mezcla de hidróxidos y carbonatos alcalinos, preferentemente NaOH y Na_2CO_3 , en concentración suficiente para lograr la precipitación total del Al y Mg de la primera disolución.

15

Las dos soluciones se mezclan mientras se agita vigorosamente. Los geles resultantes se envejecen preferentemente entre 3 y 20 horas, a una temperatura comprendida entre 20 y 250 °C, preferentemente entre 60 y 100 °C.

20

Después del envejecimiento, los productos se filtran y lavan hasta que el filtrado de un pH entre 6.8 y 7.5. Finalmente, por calcinación a una temperatura superior a los 300 °C,

el producto se transforma en un óxido mixto cuya relación $\frac{\text{Al}}{\text{Al} + \text{Mg}}$ es igual o inferior

a 0.45.

Sobre esta base se impregnan los agentes oxidantes del SO_2 , y/o los catalizadores de 25 descomposición de los sulfatos. Como tal agente la presente invención utiliza el óxido de cobre, al que opcionalmente, se podrá añadir óxido de cerio.

El cobre se incorpora por impregnación sobre el óxido mixto a partir de una solución acuosa de una sal soluble, que al ser calcinada produce CuO sobre el óxido mixto. El porcentaje de CuO respecto a la mezcla obtenida se encuentra entre el 1 y el 50% en peso, preferentemente entre 2 y 20% en peso. Si además del CuO se incorpora CeO₂ al óxido mixto, ésta se lleva a cabo igualmente por impregnación previa ó simultánea al CuO. El contenido de CeO₂ preferido está en el rango del 2 al 10%.

El CuO, se puede también incorporar al catalizador añadiendo una sal soluble de Cu, como por ejemplo Cu(NO₃)₂.3H₂O, a la solución que contenía las sales de Mg y de Al. En 10 este caso las concentraciones se ajustan para obtener en la solución las proporciones de Al, Mg y Cu que se desea en el catalizador final.

Forma de actuación del catalizador

El catalizador actúa en atmósfera oxidante, quedando el SO₃ retenido sobre el 15 catalizador en forma de sulfatos. En esta etapa, además parte del NO_x descompone catalíticamente a N₂ y O₂. Posteriormente, y en atmósfera reductora, los sulfatos descomponen generándose SH₂, que es recuperado por métodos convencionales, regenerándose el catalizador de eliminación de azufre. En condiciones reductoras, este catalizador, además, es capaz de reducir a N₂ y H₂O las emisiones de NO_x.

20

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de un catalizador Al/Mg/Cu=20/70/10

Se preparó una solución (A) (850 ml) acuosa de Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Cu(NO₃)₂: 1.05 M en Mg(II), 0.3 M en Al(III) y 0,15 M en Cu(II). Ésta se mezcló hasta alcanzar un 25 pH de 13, mientras se agitaba vigorosamente, con una solución (B) acuosa 3.33 M de NaOH y 1 M de Na₂CO₃.

A continuación se dejó envejecer el precipitado durante 18 h a 80 °C y se filtró y lavó hasta que el pH de las aguas de lavado bajó a 7. La muestra obtenida se calcinó a 750 30 °C, siendo el área BET de 163 m²·g⁻¹. El diagrama de DRX del material resultante se presenta en la Figura 1.

Ejemplo 2: Preparación de un catalizador Al/Mg/Cu=25/70/5

Siguiendo el mismo procedimiento de preparación descrito en el ejemplo 1, se preparó un catalizador a partir de una disolución (A): 1.05 M en Mg(II), 0.375 M en Al(III) y 0,075 M en Cu(II) y una solución (B) acuosa: 3.375 M de NaOH y 1 M de Na₂CO₃.

5

Después de envejecer, filtrar, lavar y calcinar de la forma descrita en el ejemplo 1, se obtuvo un material con un área superficial de 178 m².g⁻¹ y cuyo diagrama de DRX se presenta en la Figura 2.

10 Ejemplo 3: Preparación de un catalizador Al/Mg/Cu=20/70/10, con Ce

Se parte de un catalizador idéntico al obtenido en el ejemplo 1, y al que se depositó después de calcinar, por impregnación a volumen de poro, la cantidad de cerio necesaria para obtener 5% en peso de CeO₂. Despues de impregnado se secó, y calcinó a 750 °C, obteniendo un material con un área de 117 m².g⁻¹, y cuyo diagrama de DRX se presenta en 15 la Figura 3.

Ejemplo 4: Preparación de un catalizador Al/Mg/Cu=10/80/10, con Ce

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se preparó un catalizador utilizando una disolución (A): 1.2 M en Mg(II), 0.15 M en Al(III) y 0,15 M en Cu(II) y se 20 precipitó con una solución (B) acuosa: 3.15 M de NaOH y 1 M de Na₂CO₃. En el producto calcinado, como en el ejemplo 3, se depositó un 5 % de CeO₂

Ejemplo 5: Preparación de un catalizador Al/Mg/Cu=10/70/20, con Ce

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se preparó un catalizador 25 utilizando una disolución (A): 1.05 M en Mg(II), 0.15 M en Al(III) y 0,3 M en Cu(II) y se precipitó con una solución (B) acuosa: 3.13 M de NaOH y 1 M de Na₂CO₃. En el producto calcinado, como en el ejemplo 3, se depositó un 5 % de CeO₂

El área final fue de 72 m².g⁻¹, y el diagrama de DRX se presenta en la Figura 4.

30

Ejemplo 6: Utilización del catalizador del ejemplo 1 para eliminar SO_x

Los experimentos de eliminación de SO_x , se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo, en el que se colocaron 0.6 g del catalizador descrito en el ejemplo 1. Después de tratar a 750 °C en corriente de N_2 , se cortó ésta, y se alimentó a 750 °C una corriente de 1400 ppm de SO_2 , 3% O_2 y el resto hasta 100% de N_2 . El SO_x presente en los gases de salida 5 del reactor se analizaron mediante un analizador de i.r. no dispersivo. El proceso se detuvo cuando los gases de salida contenían 700 ppm de SO_x . En este momento la cantidad total de SO_2 adsorbido fue de 26.1 gramos por 100 gramos de catalizador.

En este punto, y en corriente de N_2 se bajó la temperatura a 530 °C. Una vez 10 alcanzada esta temperatura se pasó una corriente de $800 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de H_2 durante 2 horas.

Este ciclo se repitió hasta cuatro veces. En todos los casos la regeneración alcanzada fue del 90% respecto del ciclo anterior, siendo la capacidad de formación de sulfato después de los cuatro ciclos de 17 g de SO_2 por 100 gramos de catalizador.

15

Si la regeneración se lleva a cabo a 620 °C, la regeneración es del 92% con respecto al del primer ciclo, y la capacidad de formación de sulfato fue de 24.6 g de SO_2 por 100 g de catalizador.

20 *Ejemplo 7: Utilización del catalizador del ejemplo 2 para eliminar SO_x*

El catalizador del ejemplo 2, y que contenía la mitad de cobre que el del ejemplo 1, se ensayó en las mismas condiciones del ejemplo 6. En estas condiciones la capacidad de adsorción de SO_2 se estabilizó, tras dos ciclos de regeneración a 530 °C, en 17 g de SO_2 por 100 g de catalizador. Si la regeneración se lleva a cabo a 620 °C, se estabiliza a 22.4 25 g de SO_2 por 100 g de catalizador.

Ejemplo 8: Utilización del catalizador del ejemplo 3 para eliminar SO_x

La actividad catalítica del catalizador descrito en el ejemplo 3, se estudió en las mismas condiciones que las descritas en los ejemplos 6 y 7. En este caso la capacidad 30 inicial de adsorción fue de 20.8 g de SO_2 por 100 g de catalizador, estabilizándose después de dos ciclos (temperatura de regeneración de 530 °C) en 18.0 g de SO_2 por 100 g de catalizador.

Ejemplo 9: Utilización del catalizador del ejemplo 4 para eliminar SO_x

En este ejemplo se describe el comportamiento catalítico del catalizador descrito en el ejemplo 4, y en las mismas condiciones de reacción que en los ejemplos anteriores. La adsorción inicial fue de 21.4 g de SO₂ por 100 g de catalizador, disminuyendo tras dos 5 ciclos de regeneración a 530 °C a 10.5 g de SO₂ por 100 g de catalizador.

Ejemplo 10: Utilización del catalizador del ejemplo 5 para eliminar SO_x

En este ejemplo se describe el comportamiento catalítico en las condiciones de reacción del ejemplo 9, del catalizador preparado en el ejemplo 5. La adsorción inicial fue 10 de 16.0 y tras dos ciclos de regeneración pasa a ser de 17.7 g de SO₂ por 100 g de catalizador.

Ejemplo 11: Utilización del catalizador del ejemplo 1 en presencia de un catalizador comercial de FCC para eliminar SO_x

15 En este ejemplo se describe el comportamiento del catalizador (0.6 g) descrito en el ejemplo 1 para la eliminación de SO₂, cuando se encuentra en presencia de un catalizador comercial de FCC (14.4 g), basado en una zeolita USY sin tierras raras, y tras haber sido tratados a 750 °C durante 8 horas en presencia de 100 % de vapor de H₂O.

20 Ensayado en las condiciones del ejemplo 9, da una cantidad de SO₂ adsorbida por 100 g de catalizador de 30.4 g, y tras sucesivos ciclos se estabiliza en 22.0 g de SO₂ por 100 g de catalizador.

Ejemplo 12: Utilización del catalizador del ejemplo 2 en presencia de un catalizador 25 comercial de FCC para eliminar SO_x

El catalizador del ejemplo 2 se ensayó en las mismas condiciones que las descritas en el ejemplo 11, siendo la cantidad inicial de SO₂ adsorbida de 37.0 g, y estabilizándose en 20.0 g de SO₂ por 100 g de catalizador.

30 Ejemplo 13: Utilización del catalizador del ejemplo 1 en presencia de un catalizador comercial de FCC para eliminar NO_x

En este ejemplo se describe la actividad del catalizador en la descomposición del

NO_x.

El catalizador del ejemplo 1, y una vez mezclado y tratado con catalizador de FCC como en el ejemplo 11, se colocaron 0.6 g de catalizador y 14.4 g de catalizador de FCC 5 en el reactor. Una vez tratado con H₂ a 530 °C, y pasando N₂ se subió la temperatura a 750 °C. Entonces se pasó una corriente de 400 ppm de NO en N₂, con un caudal de 1600 cm³·min⁻¹. El NO_x descompuesto se calculó, analizando por quimiluminiscencia el NO_x residual. El proceso se paró cuando el contenido de NO en los gases de salida fue de 200 ppm. En estas condiciones, se descompusieron 2.33 g de NO por 100 g de catalizador.

10

Ejemplo 14: Influencia de la temperatura de descomposición del NO.

En este ejemplo se describe la influencia de la temperatura de descomposición del NO.

15

El mismo catalizador que el del ejemplo 13 se estudió para la descomposición de NO a distintas temperaturas de reacción y los resultados se dan en la siguiente Tabla:

	Temperatura (°C)	Descomposición (cm ³)
	500	4.0
20	600	7.4
	700	11.3
	750	10.4
	800	7.05

25

Descripción de figuras

Fig. 1 Diagrama de difracción de RX del catalizador del ejemplo 1 (relación Al(M-g/Cu = 20/70/10)).

30 Ordenadas: Intensidad (u.a.)

Fig. 2 Diagrama de difracción de RX del catalizador del ejemplo 2 (relación Al(H-₃/Cu = 25/70/5)).

Ordenadas: Intensidad (u.a.)

Fig. 3 Diagrama de difracción de RX del catalizador del ejemplo 3 (relación Al(M-₅/Cu = 20/70/10 - CeO₂ 5%)).

Ordenadas: Intensidad (u.a.)

Fig. 4 Diagrama de difracción de RX del catalizador del ejemplo 5 (relación Al(M-₅/Cu = 10/80/10 - CeO₂ 5%)).

Ordenadas: Intensidad (u.a.)

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador capaz de reducir las emisiones de SO_x y NO_x formado por un componente capaz de oxidar SO_2 a SO_3 , de descomponer y/o reducir el NO_x y de catalizar la descomposición del sulfato formado sobre otro componente, caracterizado por que el primer componente está formado por CuO 6 $\text{CuO} + \text{CeO}_2$ y el segundo por un óxido mixto de $\text{Al} + \text{Mg}$ en el que la proporción Al a $\text{Al} + \text{Mg}$ es igual o menor de 0.45 y en el que el contenido en óxido de cobre está comprendido entre 1 y 50 % en peso, preferentemente entre 2 y 20 %, del catalizador, y el del óxido de cerio, CeO_2 , puede alcanzar hasta un 10 % en peso.
2. Preparación del catalizador, según reivindicación 1, caracterizada porque el componente de óxidos mixtos de Al y Mg se prepara precipitando una solución acuosa de sales solubles de aluminio y magnesio con una solución alcalina, siendo la proporción molar de Al(III) a la suma de Al(III) más Mg(II) en la solución inferior 0.45.
3. Preparación del catalizador, según reivindicación 1, caracterizada porque la solución precipitante contiene NaOH y Na_2CO_3 , preferentemente en una proporción molar NaOH a Na_2CO_3 de 3.
4. Preparación del catalizador según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el Cu se puede introducir añadiendo una sal soluble de cobre (II) a la solución descrita en la reivindicación 2.
5. Preparación del catalizador según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el precipitado se deja envejecer entre 0 y 30 horas, preferentemente entre 3 y 20 horas, a una temperatura comprendida entre 20 °C y 250 °C, preferentemente entre 20 y 100 °C.
6. Preparación del catalizador según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el precipitado envejecido se filtra, lava hasta que el pH del agua de lavado sea inferior a 7.5, y se calcina a una temperatura superior a 300 °C.

7. Preparación del catalizador según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque al material resultante después de la calcinación según la reivindicación 6, se le puede depositar el CuO por impregnación del óxido mixto de Al y Mg.
- 5 8. Preparación del catalizador según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque al material resultante después de la calcinación según la reivindicación 6, se le puede depositar el CeO₂ por impregnación del óxido mixto de Al y Mg.
9. Un catalizador según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por ser capaz de reducir 10 las emisiones de SO_x y NO_x en fuentes estacionarias mediante un proceso que conlleva una etapa en atmósfera oxidante y otra en atmósfera reductora.

1/2

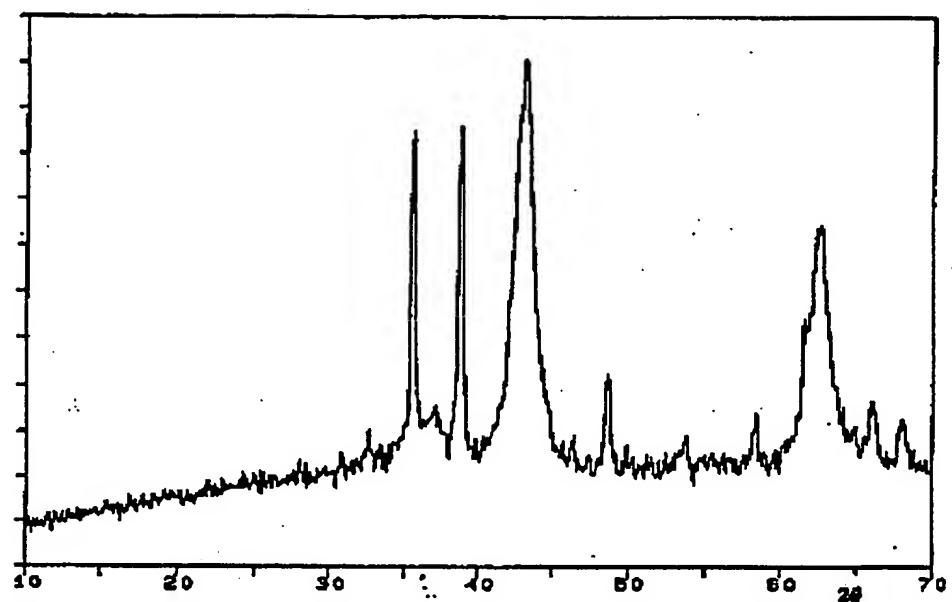


Figura 1

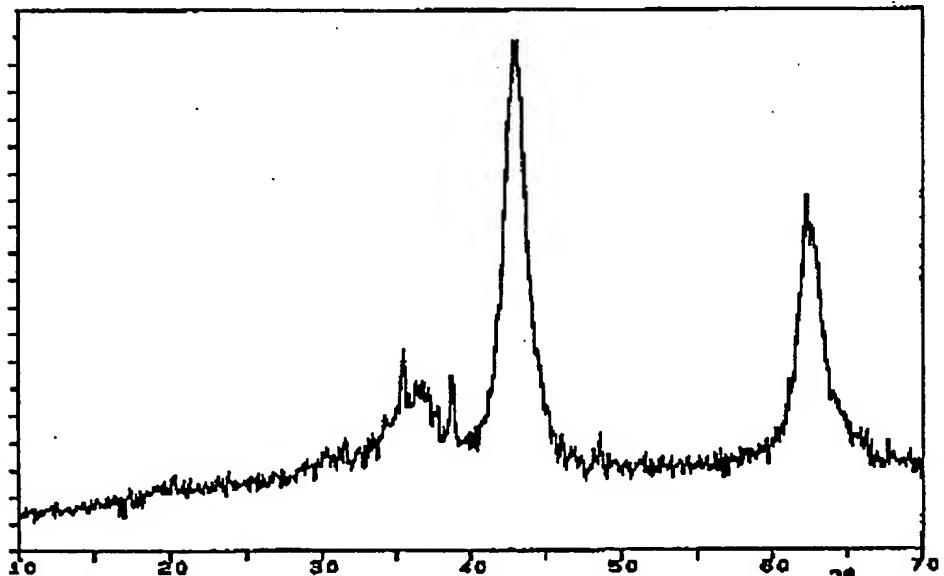


Figura 2

2/2

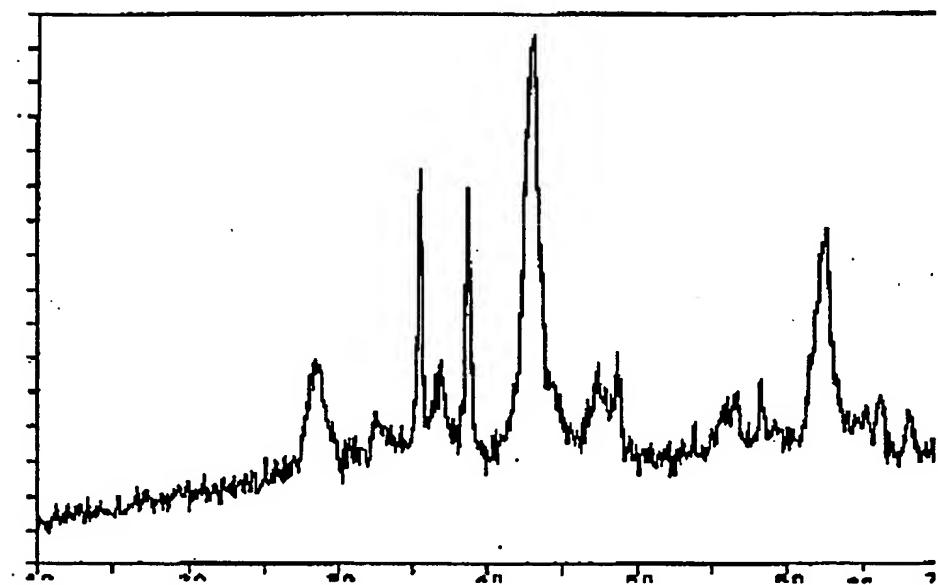


Figura 3

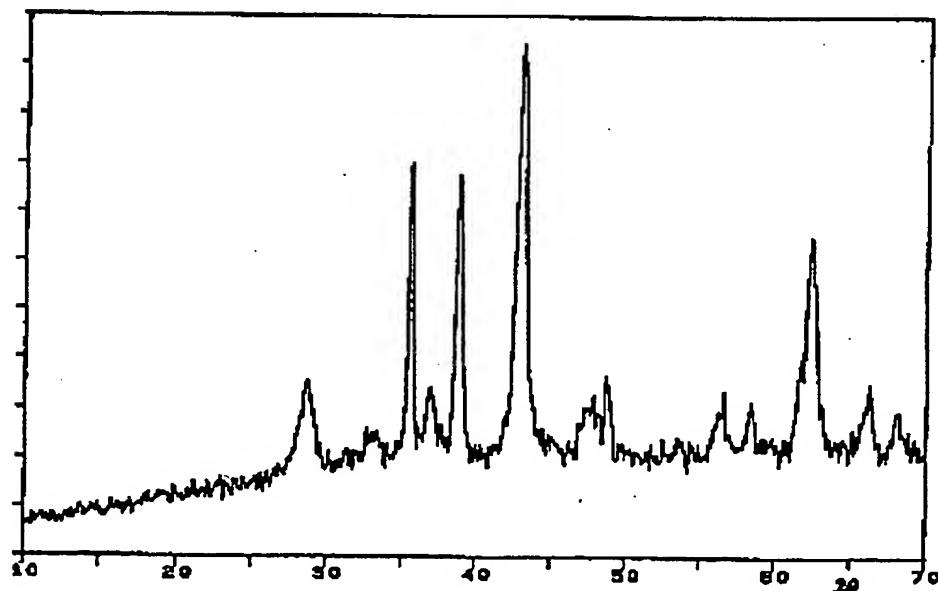


Figura 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/ES 94/00065
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.6 B01D53/60 B01D53/86 B01J21/00 C10G11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.6 B01D B01J C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, A, 4 492 678 (YOO ET AL.) 8 January 1985 see column 5, line 65 - column 7, line 11 see column 8, line 3 - column 9, line 24; examples I-VII ---	1,2,5-8
A	US, A, 4 192 855 (GINGER) 11 March 1980 see the whole document ---	1,2,7-9
A	EP, A, 0 045 170 (ATLANTIC RICHFIELD COMPANY) 3 February 1982 see page 13 - page 27 ---	1,2,5,8
A	US, A, 4 957 718 (YOO ET AL.) 18 September 1990 cited in the application ---	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 October 1994 (04.10.94)

Date of mailing of the international search report

18 October 1994 (18.10.94)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

PCT/ES 94/00065

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-4492678	08-01-85	NINGUNO		
US-A-4192855	11-03-80	US-A-	4258020	24-03-81
EP-A-0045170	03-02-82	AU-B-	547232	10-10-85
		AU-A-	7189981	04-02-82
		CA-A-	1162522	21-02-84
		DE-A-	3176637	10-03-88
		DE-A-	3177261	21-11-91
		EP-A, B	0158858	23-10-85
		JP-B-	1053717	15-11-89
		JP-C-	1568559	10-07-90
		JP-A-	57061085	13-04-82
		US-A-	4957892	18-09-90
		US-A-	4495305	22-01-85
		US-A-	4495304	22-01-85
		US-A-	4469589	04-09-84
		US-A-	4642178	10-02-87
		US-A-	4758418	19-07-88
		US-A-	4472267	18-09-84
US-A-4957718	18-09-90	AU-A-	2581988	01-06-89
		CA-A-	1326231	18-01-94
		EP-A-	0318808	07-06-89
		JP-A-	1236297	21-09-89
		JP-B-	5000432	05-01-93

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solic. internacional N°
PCT/ES 94/00065A. CLASIFICACION DE LA INVENCION
CIP 6 B01D53/60 B01D53/86 B01J21/00 C10G11/04

Según la clasificación internacional de patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BUSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
CIP 6 B01D B01J C10G

Otra documentación consultada además de la documentación mínima en la medida en que tales documentos forman parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos, y cuando sea aplicable, términos de búsqueda utilizados)

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS PERTINENTES

Categoría*	Identificación del documento, con indicación, cuando se adecuado, de los pasajes pertinentes	Nº de las reivindicaciones pertinentes
X	US,A,4 492 678 (YOO ET AL.) 8 Enero 1985 ver columna 5, línea 65 - columna 7, línea 11 ver columna 8, línea 3 - columna 9, línea 24; ejemplos I-VII ---	1,2,5-8
A	US,A,4 192 855 (GINGER) 11 Marzo 1980 ver el documento completo ---	1,2,7-9
A	EP,A,0 045 170 (ATLANTIC RICHFIELD COMPANY) 3 Febrero 1982 ver página 13 - página 27 ---	1,2,5,8
A	US,A,4 957 718 (YOO ET AL.) 18 Septiembre 1990 citado en la solicitud -----	1-9

 En la continuación del Recuadro C se relacionan documentos adicionales Véase el Anexo de la familia de patentes.

* Categorías especiales de documentos citados:

- *A* documento que define el estado general de la técnica, no considerado como particularmente pertinente
- *E* documento anterior, publicado ya sea en la fecha de presentación internacional o con posterioridad a la misma
- *L* documento que puede plantear dudas sobre reivindicación(es) de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la especificada)
- *O* documento que se refiere a una divulgación oral, a un empleo, a una exposición o a cualquier otro tipo de medio
- *P* documento publicado antes de la fecha de presentación internacional, pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada

- *T* documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad y que no está en conflicto con la solicitud, pero que se cita para comprender el principio o la teoría que constituye la base de la invención
- *X* documento de particular importancia; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o no puede considerarse que implique actividad inventiva cuando se considera el documento aisladamente
- *Y* documento de especial importancia; no puede considerarse que la invención reivindicada implique actividad inventiva cuando el documento esté combinado con otro u otros documentos, cuya combinación sea evidente para un experto en la materia
- *&* documento que forma parte de la misma familia de patentes

1	Fecha en la que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional 4 Octubre 1994	Fecha de expedición del presente informe de búsqueda internacional 18. 10. 94
	Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tl. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+ 31-70) 340-3016	Funcionario autorizado Cubas Alcaraz, J

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información sobre miembros de la familia de patentes

Solic. Internacional N°
PCT/ES 94/00065

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes		Fecha de publicación
US-A-4492678	08-01-85	NINGUNO		
US-A-4192855	11-03-80	US-A-	4258020	24-03-81
EP-A-0045170	03-02-82	AU-B-	547232	10-10-85
		AU-A-	7189981	04-02-82
		CA-A-	1162522	21-02-84
		DE-A-	3176637	10-03-88
		DE-A-	3177261	21-11-91
		EP-A, B	0158858	23-10-85
		JP-B-	1053717	15-11-89
		JP-C-	1568559	10-07-90
		JP-A-	57061085	13-04-82
		US-A-	4957892	18-09-90
		US-A-	4495305	22-01-85
		US-A-	4495304	22-01-85
		US-A-	4469589	04-09-84
		US-A-	4642178	10-02-87
		US-A-	4758418	19-07-88
		US-A-	4472267	18-09-84
US-A-4957718	18-09-90	AU-A-	2581988	01-06-89
		CA-A-	1326231	18-01-94
		EP-A-	0318808	07-06-89
		JP-A-	1236297	21-09-89
		JP-B-	5000432	05-01-93